

110133 cxxxi 7

A Monsieur Le Procureur Général
Membre de l'Institut
Doyen de la Faculté de Médecine

NOTICE

sur les

Hommage respectueux,
D^r C. Chabrie

TITRES ET TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

C. CHABRIÉ

Docteur es sciences physiques

Docteur en médecine

Lauréat (médaillon d'argent) de la Faculté de médecine

Chef de laboratoire de la Faculté à l'hôpital Necker

PARIS

G. STEINHEIL, ÉDITEUR

2, RUE CASIMIR-DELAVIGNE, 2

1893

TITRES SCIENTIFIQUES ET ENSEIGNEMENT

Licencié ès sciences physiques....	<i>Juillet 1884.</i>
Préparateur de chimie à la Faculté de médecine....	<i>Octobre 1884.</i>
Docteur ès sciences physiques.....	<i>Avril 1889.</i>
Chef de laboratoire de chimie à la Faculté de médecine...	<i>Décembre 1890.</i>
Docteur en médecine.....	<i>Février 1892.</i>
Lauréat (médaille d'argent) de la Faculté de médecine....	<i>Décembre 1892.</i>

COURS LIBRES PROFESSÉS A LA FACULTÉ DES SCIENCES ⁽¹⁾

- 1^{er} Semestre d'hiver (1890-1891) : Description et propriétés des substances albuminoïdes.
- 2^e Semestre d'hiver (1891-1892) : Fonctions chimiques des glandes. Désassimilation.
- 3^e Semestre d'hiver (1892-1893) : La composition des tissus et des humeurs.

(1) En plus de ces cours professés à la Faculté des sciences, j'ai fait des leçons d'écologie, à l'hôpital Necker, comme chef de laboratoire.

INTRODUCTION

Les publications scientifiques que j'ai faites ont trait surtout à la chimie organique et à la chimie physiologique.

1. — Dans une première série de recherches « *Sur la synthèse de quelques composés sélénisés dans la série aromatique* » j'ai étudié les analogies et les différences que le soufre et le sélénium présentent dans les composés qu'ils forment avec les produits aromatiques, et j'ai montré que les divergences entre les deux métalloïdes s'accroissent quand on passe de leurs dérivés minéraux aux composés organiques de la série grasse, et de ces derniers aux composés aromatiques que j'ai obtenus de synthèse.

Les résultats de mes expériences peuvent se résumer ainsi :

1° Le chlorure de sélénium chauffé à 200°, en tube scellé, dans une atmosphère de chlore, cristallise par refroidissement en cristaux limpides et très nets, de plusieurs millimètres de long.

2° Il réagit sur la benzine, à lui seul, en donnant des mélanges de benzines chlorées et de sous-chlorure de sélénium.

Le mélange qui distille, vers 210°, a la formule :



L'analyse et la densité de la vapeur établissent ce fait.

Les benzines chlorées qui ont pris naissance sont :



3° Le tétrachlorure de sélénium réagit sur l'amylène et le caprylène.

Avec l'amylène, il donne le chlorure d'amylène :



Il agit donc comme chlorurant sur les carbures de la série aromatique et sur ceux de la série grasse.

4° Le chlorure de sélénium qui se décompose en présence des carbures, en sous-chlorure et chlore libre, subit la même décomposition lorsqu'on le chauffe à 360°, comme l'établissent des considérations sur les densités de vapeur des chlorures.



5° Le mélange de tétrachlorure de sélénium et de benzine, additionné de chlorure d'aluminium, donne le séléniure et le sélényhydrate de phényle :



correspondant aux sulfures et aux thiophénols.

J'ai signalé la formation d'un produit chloré dans cette réaction.

6° Le tétrachlorure de sélénium et l'anhydride sélénieux chauffés, à molécules égales, dans un tube scellé à 200°, se combinent, pour donner la dichlorhydrine de l'acide sélénieux.

Cette disposition permet d'obtenir rapidement de grandes quantités de dichlorhydrine.

7° Cette dichlorhydrine, mêlée à la benzine et additionnée de chlorure d'aluminium, donne deux produits différents selon les proportions employées.

Ce sont :

La diphenyle-sélénine $(C^6 H^5)^2 SeO$

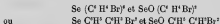
La diphenyle-sélénine chlorée $C^6 H^5 C^6 H^5 H^2 ClSeO$

8° La dichlorhydrine de l'acide orthosélénique $Se(OH)^2 Cl^2$, traitée comme la précédente, donne la diphenyle-sélénine par déshydratation dans la molécule et le séléno-phénol à cause de la substitution des oxydryles de la chlorhydrine aux atomes de chlore du chlorure d'aluminium.

9° L'eau de brome et le brome en excès transforment :

Le sélénure de phényle en sélénure de phényle bibromé, la diphenyle-sélénine en diphenyle-sélénine bibromée.

Ce sont des dérivés de substitution :

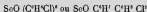


10° L'eau oxygénée, mêlée à l'acide chlorhydrique et traversée par un courant d'air, donne :

Avec le sélénure de phényle, un oxychlorure de formule :



Avec la diphenyle-sélénine, un bichlorure substitué :



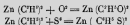
11° Le sélénure de phényle et le sulfure de phényle ne se combinent pas aux iodures, bromures et chlorures alcooliques dans les conditions où les sélénure et sulfure de méthyle s'y combinent.

12° L'anhydride sélénieux et l'acide sélénique ne se prêtent pas à la synthèse des produits aromatiques comme l'anhydride sulfureux et l'acide sulfurique, ou tout au moins pas dans les mêmes conditions.

13° Le sélénium ne réagit pas sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium comme le font l'oxygène et le soufre.

Il réagit, à froid, sur le zinc-éthyle, en donnant un produit blanc analogue au mercaptide de zinc, et se décomposant par l'eau additionnée d'acide chlorhydrique en mettant en liberté un corps dont l'odeur fétide rappelle celle du sélénhydrate d'éthyle décrit par Vohler (1).

Cette réaction rapproche le sélénium de l'oxygène et du soufre pour lesquels on a :



14° Le sélénium ne réagit pas sur le mercure-phényle en solution

(1) VOHLER. SIEMENS. A. 61, 360.

dans la benzine, ni sur l'aluminium-phényle en solution dans le xylène, ni à chaud ni à froid.

Cette dernière expérience vient ajouter une preuve de plus à la théorie donnée par MM. Friedel et Crafts de l'action du chlorure d'aluminium dans les synthèses des produits aromatiques.

MM. Friedel et Crafts ont montré que le soufre qui réagit sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, réagit de la même manière sur la solution d'aluminium-phényle dans le xylène (1).

Le sélénium qui ne réagit pas dans le premier cas ne doit donc pas réagir dans le second si le composé aluminique qui prend naissance dans les réactions de ce genre peut être considéré comme du chlorure d'aluminium dans lequel des groupes phényles se sont substitués aux atomes de chlore, et c'est ce que l'expérience a pleinement vérifié.

15° L'anhydride sélénieux réagit sur les amines de la série grasse et de la série aromatique.

16° Chauffé en tube scellé, dans une atmosphère d'air sec, à 340°, il fond et cristallise par refroidissement.

17° L'acide sélénieux est réduit par la fermentation alcoolique.

18° Les composés séléniés aromatiques, chauffés en tube scellé, avec l'acide nitrique, donnent des produits nitrés si la température ne dépassé pas 180°.

A 250° ils sont détruits ; cette propriété sert à les doser, le sélénium se trouvant à l'état d'anhydride sélénieux dans la solution nitrique.

19° J'ai attiré l'attention sur l'augmentation de poids du sélénium chauffé vers 180° pendant longtemps. Il paraît se transformer en sous-oxyde SeO signalé par Berzélius.

20° La mesure des tensions superficielles du séléniure de phényle, du produit chloré qui se fait en même temps que lui et de la diphényl-séléniine ont donné les résultats suivants :

(1) FRIEDEL et CRAFTS. *Ann. de Ch. et de Phys.*, 1888.

1° Les tensions superficielles de ces corps varient en sens inverses de leurs densités ;

2° Si, dans la molécule du sélénure de phényle, on introduit le chlore ou l'oxygène, la tension superficielle du composé résultant est plus faible que celle du sélénure lui-même, et d'autant plus faible que le poids atomique de l'élément introduit est plus élevé.

J'ai terminé mes études sur les composés sélénés par une *étude physiologique* de l'action de l'acide sélénieux sur les animaux supérieurs (1) et par celle de la toxicité de cet acide à l'état de sel de soude.

II. — D'un second travail « *Sur quelques dérivés organiques halogénés* », j'ai pu tirer les conclusions suivantes :

1° On peut substituer aux 4 atomes de chlore de CCl_4 les 4 restes de 4 molécules d'éther malonique monosodé (privés de leur atome de sodium).

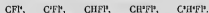
On a obtenu ainsi un acide octobasique symétrique.

2° Lorsqu'on cherche à substituer les 4 restes de 4 molécules de phénats de sodium (privés de leur atome de sodium) aux 4 atomes de chlore de CCl_4 , on ne peut y réussir à cause du départ d'acide chlorhydrique dans une molécule intermédiaire, départ favorisé par l'alcalinité de milieu.

Mais on a réalisé ainsi une *synthèse de l'aurine*.

3° Lorsqu'on traite les composés organiques halogénés par le fluorure d'argent en tube scellé, on obtient, en général, les fluorures correspondants.

On a ainsi obtenu les cinq corps suivants :



4° On a montré que le fluorure de méthylène est antiseptique et non irritant ; qu'il détruit le bacille de la tuberculose et la bactérie pyogène urinaire ; que $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ ne possédait pas ces propriétés, et

(1) Cette partie a été faite en collaboration avec M. L. Lapicque.

on a examiné comment le nombre des atomes de fluor et l'arrangement des atomes dans la molécule faisaient varier son action physiologique.

5° On a montré que les fluorures obtenus étaient, en général, saponifiables par la potasse alcoolique, et on a insisté sur la saponification par la chaux à froid du fluorure d'éthylène, qui a *fourné une synthèse du glycol*.

6° Enfin, on a montré les substitutions réciproques entre le bore et le carbone dans les composés halogénés et oxydés.

III. — Dans une troisième étude intitulée « *Contribution à l'étude expérimentale de la fonction du rein* », j'ai obtenu un certain nombre de résultats qui peuvent être résumés ainsi :

1° La dialyse du sang lui fait subir des transformations ayant beaucoup de rapports avec celles que lui fait subir le rein à l'état normal.

2° Les substances dissoutes dans le sang traversent d'autant plus facilement les espaces capillaires (filtres de porcelaine et tubes de verre fins) que leur *volume moléculaire* est plus faible.

3° Les albuminoïdes du blanc d'œuf en solution traversent difficilement un tube capillaire d'un vingtième de millimètre de diamètre, comme le prouve la faible concentration des premiers liquides recueillis.

4° Lorsque l'albumine apparaît dans les cas de congestion passagère à *frigore* du rein, les proportions d'urée et des sels peuvent être conservées ou même augmentées.

5° Le simple passage des molécules en solution à travers les espaces capillaires ne paraît pas susceptible de provoquer ces synthèses par dés-hydratations que le rein vivant produit.

6° Les malades dits urinaires éliminent assez bien les principes normaux de l'urine. L'urée est pourtant peu abondante.

7° Les quantités d'albumine sont en général très faibles dans les urines de ces malades.

8° L'analyse chimique n'établit pas de différence caractéristiques entre les néphrites chirurgicales et les autres.

9° L'état de rétention d'un rein impressionne le fonctionnement de l'autre rein.

10° Les kystes du rein contiennent tous les principes de l'urine. L'albumine y existe en proportions très variables.

L'urée s'y trouve toujours en très petites quantités.

11° Il existe dans le sérum humain une substance albuminoïde non encore décrite et se rapprochant des peptones.

IV. — Dans un travail « *Sur le passage des graisses dans l'urine* » suivi d'un autre du même genre « *Sur le rôle probable du foie dans la genèse des chyluries et lipuries expérimentales* », entreprise en collaboration avec M. Dissard, on est arrivé à pouvoir tirer les conclusions suivantes, dont quelques-unes sont nouvelles :

a) Le passage des graisses dans l'urine peut être dû :

1° A la présence d'un parasite dans le sang, et le fonctionnement du rein n'en paraît pas impressionné relativement à la sécrétion des principes normaux ;

2° A certains cas pathologiques et en particulier à celui d'un mal de Bright, la lipurie étant d'ailleurs assez légère.

3° A l'ingestion abondante des graisses ;

4° A la rétention intestinale ; mais dans ce cas il faut distinguer entre les effets produits par la ligature expérimentale ou pathologique chez l'homme, le cobaye ou le chien.

b) L'ensemble de nos expériences sur les injections intra-péritonéales de bile et sur la ligature du cholédoque nous permet de dire :

1° L'intoxication biliaire est la cause des chyluries et lipuries expérimentales produites par la ligature de l'intestin ou du cholédoque, ou par l'injection intra-péritonéale de bile.

2° L'intoxication biliaire est également la cause des lipuries cliniques observées par moi dans la hernie étranglée et peut être au moins l'un des facteurs de la chylurie due à la filaire.

V. — J'ai publié une étude ayant pour titre « *Sur la toxicité des acides tartriques stéréo-isomères et sur une formule générale pour mesurer le pouvoir toxique des corps* ».

Dans ce travail j'ai donné une formule pour déterminer avec beaucoup de précision le pouvoir toxique des corps. J'ai montré qu'en faisant varier convenablement la concentration des liquides injectés et en se mettant dans des conditions déterminées, on pouvait obtenir des nombres concordants dans les mesures de toxicités.

J'ai prouvé que les acides tartriques ont des toxicités inégales et successivement croissantes du premier au dernier des acides suivants :

- Acide paratartrique ;
- » racémique ;
- » tartrique droit ;
- » tartrique gauche.

Enfin, j'ai attiré l'attention sur l'importance que ces résultats pouvaient avoir sur l'idée qu'on se fait des intoxications dans les maladies infectieuses.

On sait, en effet, que les micro-organismes peuvent dédoubler un produit racémique en corps droit et gauche.

Comme d'après mes expériences les toxicités d'un corps droit ou gauche peuvent être plus grandes que celle du racémique dont ils dérivent, il s'ensuit qu'un microbe peut donner lieu à des intoxications *sans sécréter de toxines*, mais simplement en produisant des changements stéréoisomériques de milieu. De plus l'inactif non dédoublable ne pouvant pas présenter de toxicité variable en présence des microbes qui ne l'attaquent pas, représente un état de non-réceptivité à l'infection qui peut avoir des analogies dans des cas pathologiques.

VI. — Les travaux précédents ont fait l'objet de publications sous la forme de thèses de doctorat ès sciences (composés séléniés), de doctorat en médecine (fonction du rein), ou de mémoires

dans les *Annales de chimie et de physique*, dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* et de la *Société chimique de Paris*, et dans les *Annales des maladies des organes génito-urinaires*.

J'ai publié encore quelques notes dont on trouvera l'analyse succincte plus loin : *Synthèse des fluosilicates cristallisés d'alumine et de glucine*, *Nature des cristaux et des gaz qui prennent naissance dans la culture de l'uro-bacillus septicus non liquefaciens*, etc.

J'ai également pris part à des travaux de bibliographie se rapportant à la chimie pure et à la chimie physiologique.

ANALYSE DES TRAVAUX

1^{re} CHIMIE MINÉRALE

1. — Sur un procédé permettant d'obtenir les fluosilicates d'alumine et de glucine cristallisés.

Ces fluosilicates, décrits par Berzélius et Altenberg à l'état gélatineux, peuvent être obtenus cristallisés, si on dissout le chlorure d'aluminium et d'hydrate de glucine dans une très grande quantité d'acide hydrofluosilicique et que l'on prolonge longtemps l'ébullition. Ce sont des cristaux prismatiques incolores (*Bulletin de la Société chimique*, t. XLVI, p. 284, 1886).

En faisant bouillir l'oxyde ferrique avec l'acide fluosilicique, puis laissant refroidir, filtrant et laissant évaporer la solution acide dans des fioles à col étroit, on obtient, au bout de plusieurs semaines, des cristaux très limpides, très beaux, longs de plusieurs millimètres, de fluosilicate ferrique.

Je n'ai pas publié ce dernier résultat, mais j'ai exposé un échantillon du produit à l'Exposition universelle de 1889.

2. — Sur la cristallisation du tétrachlorure de sélénium.

Le tétrachlorure SeCl_4 soigneusement séché par un courant de chlore dans un tube épais en verre de Bohême, a été chauffé à (190°-200°) après qu'on avait fermé ce tube aux deux extrémités,

l'une étant soumise à cette température et contenant le produit, l'autre restant en dehors de l'action de la chaleur. A l'extrémité froide, j'ai obtenu des cristaux longs de plusieurs millimètres, prismatiques, trépas à facettes très nettes. (*Bull. Soc. chim. Comptes rendus de la séance du 8 novembre 1889.*)

3. — Sur deux procédés nouveaux de préparation de la dichlorhydrine de l'acide sélénieux.

Le procédé de Weber ne permet d'opérer que sur de petites quantités de matières et est assez dangereux pour l'opérateur. Je l'ai modifié de la façon suivante :

J'ai chauffé, pendant quelques heures, *en tubes scellés*, à 200° un mélange, à molécules égales de SeCl_4 et de SeO_2 j'ai obtenu le rendement théorique à moins de un demi pour cent près. (*Bull. Soc. chim. Comptes rendus de la séance du 8 mars 1889.*)

Je puis encore préparer le chlorure de sélényle en traitant l'anhydride sélénieux par le perchlorure de phosphore.

Je n'ai pas encore publié ce dernier procédé.

4. — Sur la formule de constitution du composé, $\text{SeO}_2\text{H}^2\text{Cl}^2$.

En faisant passer un courant de chlore sur l'anhydride sélénieux bien sec M. Ditte a obtenu un liquide auquel il donne la formule $\text{SeO}_2\cdot 2\text{HCl}$.

Or, en faisant agir ce produit sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, agent déshydratant, j'ai obtenu le même produit qu'en partant du chlorure précédent, SeOCl_2 , qui n'en diffère que par une molécule d'eau en moins. L'oxygène y est donc fixé à l'hydrogène, et la formule de constitution de ce composé en fait la dichlorhydrine de l'acide orthosélénique.

C'est :



Il y a encore une autre raison. Cette chlorhydrine donne aussi un produit (le sélénio-phénol) qu'on obtient en partant du chlorure SeCl^4 .

La formule que je propose l'explique très bien :

On a :



Ou :



(*Bull. Soc. chim.* : 8 mars 1889.)

5. — Sur la densité de vapeur des chlorures de sélénium.

SeCl^4 et Se^2Cl^3 .

J'ai pris la densité de vapeur de tétrachlorure de sélénium, à 360° , dans une atmosphère d'azote par la méthode de M. Meyer.

La densité calculée pour 2 volumes, serait..... 7.67

» » pour 4 volumes elle serait..... 3.84

Les nombres trouvés sont 3.85, et 3.78.

Il faut donc qu'on ait :

$$\frac{2 \text{ SeCl}^4}{4 \text{ vol.}} = \frac{\text{Se}^2\text{Cl}^3}{2 \text{ vol.}} + \frac{3 \text{ Cl}^2}{6 \text{ vol.}}$$

ou :

$$\frac{\text{SeCl}^4}{2 \text{ vol.}} = \frac{\text{SeCl}^3}{2 \text{ vol.}} + \frac{\text{Cl}^2}{2 \text{ vol.}}$$

Mais, comme je n'ai pas pu obtenir SeCl^3 par combinaison directe

de $\text{Se}^{\text{I}}\text{Cl}^{\text{I}}$ et de SeCl^{I} , en tube scellé, et qu'il n'a pas été décrit, je pense que la première équation est la seule conforme aux faits.

D'ailleurs à 360° le corps $\text{Se}^{\text{I}}\text{Cl}^{\text{I}}$ distille presque sans décomposition; sa densité de vapeur est en effet égale à 7.70, le nombre théorique correspondant à $\text{Se}^{\text{I}}\text{Cl}^{\text{I}}$ serait 7.95. J'ai pris aussi la densité du liquide obtenu dans le tube scellé, où j'ai mélangé les deux chlorures; c'est bien du sous-chlorure inaltéré, car sa densité de vapeur a été trouvée de 7.71. (*Bull. Soc. chim.* : Compte rendu du 12 juillet 1889, et *Bull. Soc. ch.*, 1891.)

6. — Sur la fusion de l'anhydride sélénieux.

L'anhydride SeO^{I} est décrit comme un corps se sublimant sans fondre lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur; j'ai montré que l'on pouvait l'obtenir fondu en le chauffant à 340° en tube scellé. (*Bull. Soc. chim.* : Compte rendu du 8 mars 1889.)

7. — Sur l'existence du protoxyde SeO décrit par Berzélius.

J'ai remarqué, dans plusieurs circonstances, que le sélénium séché dans une étuve à 180° augmentait de poids et cette augmentation avait un maximum correspondant à celle que prendrait le sélénium en passant à l'état de protoxyde SeO . Ce fait était intéressant à noter parce que Berzélius a signalé l'existence de ce protoxyde bien qu'il ne l'ait pas donnée comme certaine; de plus cette expérience montre que, pour doser le sélénium, à l'état de sélénium pur, il ne faut pas dépasser 100° dans la dessiccation. (Thèse de doctorat ès sciences, p. 82 et suivantes.)

II. CHIMIE ORGANIQUE

8. — Sur un nouveau procédé de chloruration des carbures gras et aromatiques.

Si on traite la benzine et le toluène dans la série aromatique, l'amyène et caprylène, dans la série grasse, par le tétrachlorure de sélénium, puis qu'on reprenne par l'eau, on obtient des dérivés chlorés.

Avec la benzine, j'ai obtenu les mono, bi et trichlorobenzines; avec l'amyène le chlorure : $C^6H^4Cl^2$.

(*Bull. Soc. chim.*, t. I, p. 134, 1888, et t. LI, p. 82; Thèse, p. 18 et suiv.).

9. — Sur l'action du sélénium sur quelques composés organo-métalliques.

Le sélénium se combine au zinc-éthyle à froid, et donne un produit blanc analogue au mercaptide de zinc; il ne réagit pas sur le mercure-phénylé, ni sur l'aluminium phénylé en solution dans le xylène.

Il était alors vraisemblable, d'après la théorie de MM. Friedel et Crafts qu'il ne réagirait pas sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. C'est ce que l'expérience a vérifié. (*Bull. Soc. chim.*, t. I, p. 467, 3^e série; Thèse, p. 96.)

10. — Sur la synthèse de produits sélénisés aromatiques dans lesquels le sélénium est en relation directe avec le noyau benzénique.

En faisant agir le tétrachlorure de sélénium sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, j'ai obtenu la séléniure de phényle :

$\text{Se}(\text{C}^6\text{H}_5)^2$: le sélénio-phénol SeHC^6H_5 et un produit chloré : $\text{Se}^2(\text{C}^6\text{H}_5)^2 \cdot \text{C}^6\text{H}_4\text{Cl}$.

(*Bull. Soc. chim.*, Compte rendu du 22 juin 1888. *Bull. Soc. chim.*, t. L, p. 136; t. LI, p. 82, et t. I, p. 403, 3^e série; Thèse, p. 28 et suiv.)

11. — Sur la densité de vapeur du sélénure de phényle.

J'ai pris la densité de vapeur du sélénure de phényle par la méthode de Victor Meyer, dans la vapeur du mercure, l'appareil était rempli d'azote parfaitement sec :

Le nombre trouvé a été..... 8,17

Le nombre correspondant à la formule $\text{Se}(\text{C}^6\text{H}_5)^2$ serait... 8,09

Il était intéressant de savoir si ce composé ne correspondait pas à la formule double $\text{Se}^2(\text{C}^6\text{H}_5)^4$ à cause de la formation d'un composé chloré qui prend naissance en même temps que lui, et dont la composition correspond à la formule $\text{Se}^2(\text{C}^6\text{H}_5)^4 \cdot \text{C}^6\text{H}_4\text{Cl}$. (Thèse, p. 44 et suiv.).

12. — Sur la densité de vapeur du produit obtenu par l'action directe du tétrachlorure de sélénium sur la benzine distillant à (209°-212°).

La détermination de la densité de vapeur de ce produit dont la composition répondait à la formule $\text{Se}^2\text{Cl}_2(\text{C}^6\text{H}_5\text{Cl})^2$ avait pour but de savoir si on était en présence d'un composé défini, ou d'un mélange physique de 2 molécules de benzine trichlorée et d'une molécule de sous-chlorure de sélénium.

Dans le premier cas, la densité devait être :

$$D = 20,555.$$

Dans le second, elle devait être trois fois plus faible, soit :

$$D = 6,85.$$

La densité trouvée, prise dans l'air à 310° dans la vapeur de diphénylamine, a été :

$$D = 6,44.$$

De plus, la densité prise dans l'hydrogène a été trouvée égale à 4,44, et il y a eu un peu de sélénium déposé.

La densité théorique correspondant au reste du mélange privé de sélénium (à cause de la combinaison de l'hydrogène de l'appareil avec le chlore de $\text{SeCl}^{\text{II}}(\text{C}^6\text{H}_5\text{Cl})^{\text{I}}$) est de 4,76.

Le produit $\text{SeCl}^{\text{II}}(\text{C}^6\text{H}_5\text{Cl})^{\text{I}}$ est donc un mélange. (*Bull. Soc. chim.* Compte rendu du 28 décembre 1888 ; thèse, p. 28 et s.).

13. — Action des dichlorhydrines des acides sélénieux et orthosélinique, sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium.

J'ai obtenu avec SeOCl^{II} la diphényle-sélénine $\text{SeO}(\text{C}^6\text{H}_5)^2$ et son chlorure $\text{SeOC}^6\text{H}_4\text{ClC}^6\text{H}_5$ avec $\text{Se}(\text{OH})^2\text{Cl}^{\text{II}}$ j'ai obtenu $\text{SeO}(\text{C}^6\text{H}_5)^2$ et SeHC^6H_5 . (*Bull. Soc. chim.*, t. L, p. 134 et 658, et t. I, p. 403, 3^e série; thèse, p. 57 à 69.)

14. — Action de l'eau de brome, sur le sélénure de phényle et la diphényle. Sélénine.

L'eau bromée transforme le sélénure de phényle et la diphényle. Sélénine en dérivés de substitution $\text{Se}(\text{C}^6\text{H}_4\text{Br})^2$ et $\text{SeO}(\text{C}^6\text{H}_4\text{Br})^2$ mais il ne se forme pas de produits d'oxydation. Ces bromures sont bien cristallisés. (*Bull. Soc. chim.*, t. II, p. 82, et t. I, 3^e série, p. 402; thèse, p. 38 à 69).

15. — Sur la classification et la nomenclature des composés aromatiques sulfurés et sélénés.

Le brome agit comme l'eau bromée sur le sélénure de phényle en donnant des produits de substitution, mais pas de produits d'addition. Les iodures alcooliques ne se combinent pas avec le

sulfure ni avec le sélénure de phényle. Il en résulte que le sulfure et le sélénure de phényle correspondent bien au type SX^2 et SeX^2 . En sorte que, si l'on a quelques raisons à faire valoir pour conserver aux produits découverts par M. Cahours, le nom de sulfinés et de sélénines, on doit appeler sulfures et sélénures les produits, $S.(C^6H^5)^2$ et $Se.(C^6H^5)^2$. C'est sur ces considérations que je me suis fondé pour appeler sulfures les composés organiques du soufre ne contenant pas d'oxygène. Les acides sulfonés dériveraient de la monochlorhydrine de l'acide sulfurique dans laquelle le chlore serait remplacé par un radical organique.

Les acides sulfinés dériveraient de la même façon de la monochlorhydrine de l'acide sulfureux.

Les composés sulfonés et sulfinés dériveraient des dichlorhydrines, des acides sulfuriques et sulfureux.

De même pour les dérivés de sélénium et du tellure on aurait les sélénures, sélénines, séléniones; tellurures, tellurines, tellurones, définis de la même façon. (*Congrès international de chimie*, 1889, et Thèse, p₂ 6 et 43.)

16. — Action des agents d'oxydation sur le sélénure de phényle et la diphenyle-sélénine.

J'ai cherché à oxyder le sélénure de phényle et la diphenyle-sélénine pour obtenir la sélénione. J'ai pour cela étudié l'action du permanganate de potasse, de l'acide chromique, de l'acide nitrique, du mélange d'acides azotique et sulfurique; mais ces réactifs ne m'ont pas donné des résultats satisfaisants; j'ai été amené à examiner l'action de l'eau oxygénée agitée par un courant d'air et mêlée à de l'acide chlorhydrique, j'ai obtenu deux produits cristallisés:

Avec le sélénure, j'ai eu le dérivé oxydé et chloré SeC^6H^5OH : C^6H^5Cl , soluble dans la potasse et donnant avec elle un dérivé cristallin, de même avec l'acide nitrique on obtient un produit en très beaux cristaux; mais ils contiennent de l'azote.

Avec la sélénine, on obtient le produit $\text{SeO}(\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl})^2$

En partant des acides sulfureux et sulfuriques je n'ai pas eu de bons résultats pour obtenir des produits sélénisés aromatiques oxygénés.

Je citerai, en passant, un très beau composé cristallisé obtenu par l'action de l'anhydride sélénieux sur l'éthylamine en tube scellé, à 140°. (*Bull. Soc. chim.* : t. L, p. 136 et p. 658, et t. I, 3^e série, p. 402. Thèse, p. 32, 47, 71 et 76.)

17. Sur le dosage du sélénium dans les produits organiques aromatiques.

J'ai constaté que l'acide nitrique pur et l'acide nitrique fumant ont la propriété de donner des dérivés solides nitrés lorsqu'on les mélange aux produits sélénisés aromatiques et l'on chauffe ces mélanges, en tube scellé, au-dessous de 180° ; mais, si on atteint 220° à 250° l'acide brûle complètement la molécule du produit sélénisé et on peut y doser le sélénium par les procédés ordinaires puisqu'il est à l'état d'anhydride sélénieux dans la liqueur acide. (Thèse, p. 31, 32 et 81.)

18. — Sur la combustion des produits sélénisés aromatiques.

Cette combustion s'effectue avec un mélange de chromate de plomb et d'oxyde de cuivre, mais il y a quelques précautions importantes à prendre que j'ai décrites. (Thèse, p. 79.)

19. — Sur la détermination des tensions superficielles de quelques composés sélénisés aromatiques.

J'ai déterminé les tensions superficielles de sélénure de phényle, du sélénium de phényle oxydé et sélénure de phényle-chloré par le procédé du compte-gouttes, en pesant un même nombre de gouttes de chacun de ces liquides.

J'ai trouvé que ces tensions varient en sens inverse des densités et en sens inverse de la grandeur du poids atomique de l'élément introduit dans la molécule du séléniure de phényle. (*Bull. Soc. chim. Comptes rendus de la séance du 8 mars 1889. Thèse, p. 86 et suiv.*)

20. — **Méthode de synthèse des fluorures de carbone.**

En faisant réagir le tétrachlorure de carbone, et le trichlorure de carbone sur le fluorure d'argent en tubes scellés à 200°, j'ai obtenu les fluorures correspondants CF_4 et C_2F_6 (le second n'avait jamais été préparé). (*Comptes rendus de l'Académie des sciences, 1^{er} février 1890.*)

21. — **Sur la synthèse des gaz fluohydrocarbonés.**

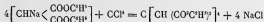
Le fluoroforme, les fluorures de méthylène et d'éthylène se produisent aussi par l'action des chlorures correspondants sur le fluorure d'argent. (*Comptes rendus de l'Académie des sciences, 1890.*)

22. — **Sur les produits de la saponification des fluorures de carbone.**

J'ai étudié les produits de la saponification des gaz fluorocarbonés. J'ai montré que l'eau de chaux saponifiait à froid le fluorure d'éthylène en donnant du glycol. Ce procédé permet de réaliser la synthèse d'hydrate que les procédés connus ne permettent d'obtenir que plus difficilement. (*Comptes rendus de l'Académie, 1890.*)

23. — **Sur la synthèse d'un acide octobasique symétrique.**

J'ai pu substituer aux quatre atomes de chlore de CCl_4 les 4 restes de 4 molécules d'éther malonique monosodé (privés de leur atome de sodium). La réaction est exprimée par la formule :



L'éther a été saponifié et j'ai analysé le sel de potassium.



24. — Sur une synthèse de l'aurine.

Lorsque j'ai cherché à substituer les 4 restes de 4 molécules de phénate de sodium (privés de leur atome de sodium) aux 4 atomes de chlore de CCl_4 , je n'ai pu y réussir à cause du départ d'acide chlorhydrique dans une molécule intermédiaire, départ favorisé par l'alcalinité du milieu, mais j'ai obtenu ainsi une synthèse de l'aurine. (La réaction se fait en tube scellé.)

Le composé intermédiaire probable est :



et l'aurine est :



25. — Sur la substitution du bore au carbone dans les composés halogénés.

J'ai montré que le bore amorphe, chauffé en tube scellé, vers 200-250°, réagit sur quelques chlorures de carbone.

Avec CCl_4 , on obtient beaucoup de chlorure de bore ;

Avec C^2Cl_4 , la réaction marche moins bien ;

Avec C^3Cl_4 , je n'ai rien obtenu. Avec CCl_4 , mêlé de fluorure d'argent et additionné de bore amorphe, j'ai vu se produire des gaz fluorés et chlorés contenant du bore et du carbone ainsi qu'un dépôt de ces deux métalloïdes et une petite quantité d'argent métallique.

La réaction est représentée par l'équation :



L'acide borique donne des réactions analogues permettant d'obtenir des oxydes organiques.

III. — CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

26. — Réduction de l'acide sélénieux par la fermentation alcoolique.

L'acide sélénieux est réduit dans la fermentation alcoolique : Dans deux parties d'une même solution de glucose, on dissout l'acide sélénieux, il n'y a pas de réduction ; si on ajoute de la levûre dans une de ces deux parties, on voit dans celle-ci un dépôt rouge de sélénium se former, tandis que l'autre reste limpide et incolore.

La levûre a donc vécu aux dépens de l'oxygène combiné au sélénium ; c'est là le point qui me paraît curieux dans cette expérience. (*Bull. Soc. ch.*, t. I, p. 137, 3^e série.)

27. — Action du sélénite de soude sur l'organisme (en commun avec M. Lapéque).

C'est un poison violent. Il a une action irritante. (*Comptes rendus de l'Acad. des sc.*, 21 janvier 1890.)

28. — Action physiologique du fluorure de méthylène et du fluorure d'éthylène sur la bactérie urinaire et le bacille de la tuberculose.

J'ai montré que le fluorure de méthylène est antiseptique et non irritant ; qu'il détruit le bacille de la tuberculose et la bactérie pyogène urinaire ; que le fluorure d'éthylène ne possède pas ces propriétés, et j'ai examiné comment le nombre des atomes de fluor et l'arrangement des atomes dans la molécule des gaz : CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$, faisaient varier leur action physiologique.

29. — Sur un cas d'urobilinurie paroxystique a frigore.

J'ai démontré que la sécrétion rénale était totalement modifiée au point de vue des éléments normaux et anormaux dans un cas d'urobilinurie a frigore, et que, de plus, il s'agissait bien d'urobilinurie et non d'hémoglobinurie.

(*Annales des maladies des organes génito-urinaires*, avril 1891.)

30. — Contribution à l'étude du fonctionnement du rein chez les urinaires.

Dans une longue suite d'analyses faites sur les urines des urinaires et des brightiques, j'ai démontré que les variations des principes normaux et de l'albumine éliminés ne suivaient pas la gravité des lésions rénales. (*Annales des org. gén.*, mai 1891.)

31. — Sur une nouvelle substance albuminoïde du sérum sanguin de l'homme.

J'ai signalé l'existence, le procédé d'extraction et les propriétés fondamentales d'une matière albuminoïde, se rapprochant des peptones par quelques caractères, et se trouvant dans le sérum provenant du sang des hommes à l'état normal ou pathologique.

Ce produit ne saccharifie pas l'empois de fécule, ce que fait la substance extraite de l'urine par le même procédé qui peut servir à extraire cette nouvelle substance du sérum. (*Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, 26 octobre 1891.)

32. — Contribution à l'étude physico-chimique de la fonction du rein.

J'ai établi que la dialyse du sang lui fait subir une transformation présentant des analogies intéressantes avec celle que leur

fait subir le rein à l'état normal. J'ai prouvé, de plus, que les substances dissoutes dans le sérum traversent d'autant plus facilement les filtres poreux que leur volume moléculaire est plus faible, même lorsqu'il s'agit de substances albuminoïdes comparées entre elles; ainsi l'albumine (sérine) passe plus vite que l'hémoglobine dont le volume moléculaire est, comme cela, ~~fonctionnellement~~ a été démontré plus fort. (*Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, 2 novembre 1891.)

33. — Sur le rôle chimique du rein.

Le rein vivant est susceptible de produire des synthèses chimiques par déshydratation. J'ai montré que le simple passage des molécules en solution à travers les espaces capillaires ne paraît pas susceptible de provoquer de pareilles synthèses. J'ai conclu de mes expériences que si la *fonction physique* du rein pouvait être rapprochée d'expériences de laboratoire, sa fonction chimique devait être considérée comme vitale, c'est-à-dire propre à l'activité de ses cellules. (*Thèse de médecine*, p. 51 et suiv.)

34. — Influence de l'état d'un rein sur le fonctionnement de l'autre rein.

L'état de rétention d'un rein impressionne le fonctionnement de l'autre rein.

Ainsi, j'ai montré que lorsqu'un rein est atteint de pyonéphrose, l'autre supplée dans une certaine mesure au manque d'action de son voisin. J'ai insisté sur ce que M. le professeur Guyon appelle le *réflexe réno-rénal* par lequel il se trouve qu'un rein malade peut, au contraire, dans certains cas, impressionner l'autre rein et l'empêcher de remplir aussi bien son but.

J'ai montré l'accroissement considérable de la quantité d'urée aussitôt après l'opération de la néphrotomie; et cette augmentation

rapide, avant même que le malade ait pu s'alimenter, est tout à fait digne de remarque. (*Thèse de méd.*, p. 71 et suiv., 1892.)

35. — Composition des liquides des kystes du rein.

Les kystes du rein contiennent tous les principes de l'urine; sauf l'acide urique qui manque souvent, comme d'ailleurs dans beaucoup d'urines purulentes. L'albumine y existe toujours; l'urée ne s'y trouve qu'en faibles proportions. (*Thèse de méd.*, p. 76-81.)

36. — Sur la nature des cristaux et des gaz qui prennent naissance dans la culture de l'uro-bacillus septicus non liquefaciens.

J'ai montré que les bulles gazeuses qui se produisent au sein des cultures de cet organisme sur gélose étaient formées d'azote, et que les cristaux qui se formaient dans ses cultures sur gélatine et sur gélose étaient du phosphate ammoniaco-magnésien.

J'ai indiqué les précautions qui ont été prises pour effectuer ces analyses rendues difficiles par le peu de substance sur laquelle il fallait opérer, et à cause des manipulations délicates à effectuer pour recueillir les gaz. (*Comptes rendus des séances de la Société de biologie*, février 1892.)

37. — Sur le passage des substances dissoutes à travers les filtres minéraux et les tubes capillaires.

J'ai filtré à travers des tubes capillaires de 0 millim. 05 et 0 millim. 008 des liquides contenant de l'albumine, du sang et de l'albumine de l'œuf. J'ai trouvé que les liquides recueillis les premiers étaient moins riches en albumine que les solutions initiales,

que le liquide qui restait dans le réservoir s'enrichissait en albumine, et que si l'on forçait tout le liquide à passer, toute l'albumine passait sans s'altérer. Les liquides expérimentés ne contenaient jamais plus de 6 gr. d'albumine par litre.

En recommençant les mêmes expériences avec des matières colorantes à poids moléculaire élevé (826 dans un même cas) je n'ai rien observé de semblable. Les premières portions de solutions étaient concentrées que aussi les parties restant dans le réservoir. Les choses se passaient de même pour l'urée, composée de petit volume moléculaire. (*Compt. rend. de l'Acad. des sc.*, 4 juillet 1892.)

38. — Sur le passage des graisses dans l'urine.

De tous les faits exposés dans ce travail, j'ai pu conclure que le passage des graisses dans l'urine peut être dû :

1° A la présence d'un parasite dans le sang, et j'ai montré que le fonctionnement du rein n'en paraît pas impressionné relativement à sa sécrétion des principes normaux ;

2° A certains cas pathologiques et en particulier à celui d'un mal de Bright ; la lipurie était d'ailleurs très légère ;

3° A l'ingestion abondante des graisses ;

4° A la rétention intestinale ; mais, dans ce cas, il faut distinguer entre les effets produits par la ligature expérimentale ou pathologique chez l'homme, le cobaye ou le chien. (*Ann. des maladies des org. gén.*, février 1893.)

39. — Le rôle probable du foie dans la genèse des chyluries et des lipuries expérimentales.

(En commun avec M. Dissard.)

L'ensemble de nos expériences nous a permis, croyons-nous, de tirer les conclusions suivantes :

1° L'intoxication biliaire est la cause des chyluries et lipuries expérimentales produites par la ligature de l'intestin ou du cholédoque, ou par l'injection intra-péritonéale de bile.

2° L'intoxication biliaire est également la cause des lipuries cliniques observées par l'un de nous dans la hernie étranglée, et peut être au moins l'un des facteurs de l'apparition de la chylurie due à la présence de la filaire. (*Ann. des maladies des org. gén.*, juin 1893.)

40. — Sur la toxicité des acides tartriques stéréo-isomères et sur une formule générale pour mesurer le pouvoir toxique.

Dans cette publication, j'ai établi que les 4 acides tartriques de M. Pasteur pouvaient être rangés dans l'ordre suivant par ordre de toxicités croissantes :

- Acide inactif non dédoublable ;
- Acide racémique ;
- Acide tartrique droit ;
- Acide tartrique gauche.

Ce qui prouve que des composés stéréo-isomères peuvent avoir des toxicités différentes les uns des autres.

J'ai donné une formule simple qui permet d'obtenir des nombres concordants dans les expériences de toxicité, à la condition qu'on s'astreigne à choisir la concentration convenable pour chaque corps, et j'ai montré comment on pouvait arriver à ce résultat.

J'ai exposé dans ce travail des considérations nouvelles qui font comprendre comment, dans les maladies infectieuses, des intoxications microbiennes pourraient avoir lieu sans sécrétion de toxines, mais par simple changement stéréo-chimique des principes normaux de nos humeurs sous l'influence des microbes.

J'ai montré, aussi, que ces considérations permettent de se rendre compte de la non réceptivité d'un organisme pour un agent

pathogène déterminé. (*Comptes rendus de l'Acad. des sc.*, 12 juin 1893.)

VARIA

1° J'ai fait, le 19 janvier 1889, au laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences, une conférence ayant pour titre :

« *Relations entre la composition chimique et les tensions superficielles des corps.* »

2° J'ai, à titre de collaborateur, publié des monographies dans le second supplément du *Dictionnaire de chimie de Wurtz*.

3° C'est également, à titre de collaborateur, que j'ai publié quelques articles dans les *Annales des maladies des organes génito-urinaires*.

4° J'ai été pendant quelque temps chargé de la correspondance russe au *Bulletin de la Société chimique de Paris*.

ENSEIGNEMENT

Outre le cours libre de chimie appliquée à la physiologie que j'ai professé régulièrement, depuis 3 ans, à la Faculté des sciences, et outre l'enseignement de la chimie urinaire que j'ai donné depuis 3 ans également, comme chef de laboratoire, à l'hôpital Necker, j'ai organisé un enseignement pratique dans mon laboratoire pour les quelques élèves qui désiraient se livrer à des recherches expérimentales.